

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】特開平6-172342 ✓

(43) 【公開日】平成6年(1994)6月21日

(54) 【発明の名称】新規ヒドラジン誘導体およびそれを有効成分とする殺虫組成物

(51) 【国際特許分類第5版】 C07D319/18

A01N 43/12	Z 9159-4H	43/16
C 9159-4H	43/30	9159-4H
43/32	9159-4H	51/00
9159-4H	C07D307/79	311
/58	7252-4C	317/68

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-172342

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) June 21 day

(54) [Title of Invention] IT DESIGNATES NOVEL HYDRAZINE DERIVATIVE AND THAT AS ACTIVE INGREDIENT INSECTICIDAL COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 5th Edition] C07D319/18 A01N 43/12 Z 9159-4H 43/16 C 9159-4H 43/30 9159-4H 43/32 9159-4H 51/00 9159-4H C07D307/79 311/58 7252-4C 317/68

【審査請求】未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 6

[Number of Claims] 6

【全頁数】 15

[Number of Pages in Document] 15

(21) 【出願番号】特願平4-326739

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4-326739

(22) 【出願日】平成4年(1992)12月7日

(22) [Application Date] 1992 (1992) December 7 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】000004086

[Applicant Code] 000004086

【氏名又は名称】日本化薬株式会社

[Name] NIPPON KAYAKU CO. LTD. (DB 69-054-7468)

【住所又は居所】東京都千代田区富士見1丁目11番2号

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Fujimi 1-11-2

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】000001856

[Applicant Code] 000001856

【氏名又は名称】三共株式会社

[Name] SANKYO CO., LTD.

【住所又は居所】東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Honmachi 3-Chome 5-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】柳 幹夫

[Name] Willow Mikio

【住所又は居所】埼玉県桶川市川田谷 4 2 6 5 – 3

[Address] Saitama Prefecture Okegawa City Kawada valley 4265 - 3

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】杉崎 弘康

[Name] Sugizaki Hiroyasu

【住所又は居所】東京都大田区大森西 2 – 6 – 1 1

[Address] Tokyo Ota-ku Omori west 2 - 6 - 11

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】戸谷 哲也

[Name] Toya Tetsuya

【住所又は居所】埼玉県与野市上落合 1 0 9 0 日化社
宅 B 4 2 1

[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1090 day
conversion company housing B421

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】加藤 康仁

[Name] Kato Yasuhito

【住所又は居所】埼玉県与野市上落合 1 0 9 0 日化社
宅 B 4 3 1

[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1090 day
conversion company housing B431

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】白倉 秀敏

[Name] Shirakura Hidetoshi

【住所又は居所】埼玉県与野市上落合 1 0 3 9 日化与
野寮

[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1039 day
conversion giving field dormitory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】樹井 昭夫

[Name] Masui Akio

【住所又は居所】埼玉県大宮市南中野 1 – 1 4

[Address] Saitama Prefecture Omiya City Minami Nakano 1 - 1
4

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】渡部 哲夫

[Name] Watabe Tetsuo

【住所又は居所】埼玉県上尾市小敷谷大久保 8 8 0 – 3
3

[Address] Saitama Prefecture Ageo City Koshikiya Okubo 880 -
33

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】児玉 聖一郎

[Name] Kodama Seiichiro

【住所又は居所】埼玉県与野市上落合 1 0 3 9 日化与
野寮

[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1039 day
conversion giving field dormitory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】矢内 利明

[Name] Yauchi Toshiaki

【住所又は居所】滋賀県野洲郡野洲町野洲 1041 三
共株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】塚本 芳久

【住所又は居所】滋賀県野洲郡野洲町野洲 1041 三
共株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】沢田 善宏

【住所又は居所】滋賀県野洲郡野洲町野洲 1041 三
共株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】横井 進二

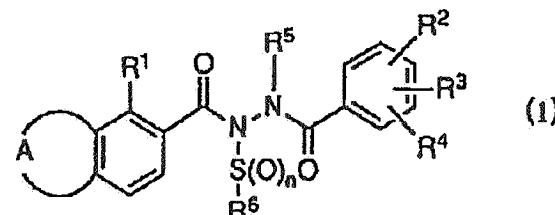
【住所又は居所】滋賀県野洲郡野洲町野洲 1041 三
共株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 一般式 (1) で示されるヒドラジン誘導体ならびに当該ヒドラジン誘導体を有効成分として含有する殺虫剤。



[式中、Aは-OCH₂CH₂O-、-OCH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-または-CH=CHO-を示し、R¹はH、Cl、Br、F、C₁₋₄アルキル基；R²～R⁴はH、Cl、Br、F、C₁₋₄（ハロ）アルキル基、NO₂、C₁₋₄（ハロ）アルコキシ基；R⁵はC₃₋₈分岐アルキル基；R⁶はジ（C₁₋₆アルキル）アミノ基、N-（C₁₋₆アルキル）置換アニリノ基等を示し；nは0、1、2；mは0、1である]

【効果】 鰓翅目害虫に対し高い殺虫効果を有する。

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

[Address] Inside of Shiga Prefecture Yasu-gun Yasu-cho Yasu 10 41 Sankyo Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Tsukamoto Yoshihisa

[Address] Inside of Shiga Prefecture Yasu-gun Yasu-cho Yasu 10 41 Sankyo Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Sawada virtue Hiroshi

[Address] Inside of Shiga Prefecture Yasu-gun Yasu-cho Yasu 10 41 Sankyo Co., Ltd.

(72) [Inventor]

[Name] Yokoi Shinji

[Address] Inside of Shiga Prefecture Yasu-gun Yasu-cho Yasu 10 41 Sankyo Co., Ltd.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract] (There is an amendment.)

[Constitution] Insecticide which contains hydrazine derivative and this said hydrazine derivative which are shown with the General Formula (1) as effective component.

[In Formula, A shows -OCH₂CH₂O-, -OCH₂O-, -CH₂CH₂O- or -CH=CHO-, as for R¹ the H, Cl, Br, F, C₁₋₄ alkyl group; as for R² to R⁴ H, Cl, Br, F, C₁₋₄ (halo-) alkyl group and NO₂, C₁₋₄ (halo-) alkoxy group; as for R⁵ the C₃₋₈ branched alkyl group; as for R⁶ shows di (C₁₋₆ alkyl) amino group and N- (C₁₋₆ alkyl) substitution anilino group and etc; as for n 0,1,2; as for m being a0,1, is]

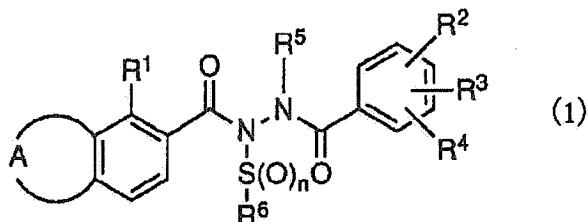
[Effect(s)] It possesses high insecticidal effect vis-a-vis lepidop

teran pest.

【特許請求の範囲】

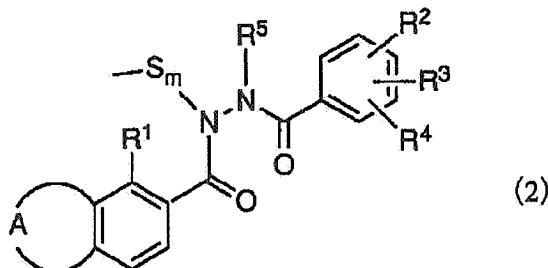
【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】



[式中、Aは $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CHO}-$ を示し、R¹は水素原子、(C₁ - C₄) アルキル基、またはハロゲン原子を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C₁ - C₄) アルキル基、ニトロ基、(C₁ - C₄) ハロアルキル基、(C₁ - C₄) アルコキシ基、または(C₁ - C₄) ハロアルコキシ基を示し、R⁵は(C₃ - C₈) 分岐アルキル基を示す。R⁶は-N(R⁷)R⁸、-N(R⁷)COR⁸、-N(R⁷)COOR⁸、-N(R⁷)COSR⁸、-N(R⁷)SO₂R⁸、-N(R⁷)SO₂N(R⁸)₂、または式

【化 2】



を示し、R⁷、R⁸はそれぞれ独立に(C₁ - C₆) アルキル基、(C₁ - C₆) ハロアルキル基、(C₃ - C₆) アルケニル基、(C₃ - C₆) ハロアルケニル基、(C₃ - C₆) アルキニル基、(C₃ - C₇) シクロアルキル基またはハロゲン原子、(C₁ - C₄) アルキル基、(C₁ - C₄) アルコキシ基、(C₁ - C₄) ハロアルキル基、ニトロ基もしくはシアノ基で置換されてもよいフェニル基もしくはベンジル基を示す。nは0、1または

[Claim(s)]

[Claim 1] General Formula (1)

[Chemical Formula 1]

Inside of [Formula, A shows - OCH₂CH₂O-, - OCH₂O-, - CH₂CH₂CH₂O- or - CH=CHO-, the R₁ hydrogen atom, (C₁ - C₄) shows alkyl group or halogen atom, R₂ and the R₃ and R₄ hydrogen atom and halogen atom, (C₁ - C₄) alkyl group and nitro group, (C₁ - C₄) haloalkyl group, (C₁ - C₄) alkoxy group, or (C₁ - C₄) show haloalkoxy group in the respective independence, R₅ (C₃ - C₈) shows branched alkyl group. As for R₆ - N(R₇)R₈, - N(R₇)COR₈, - N(R₇)COOR₈, - N(R₇)COSR₈, - N(R₇)SO₂R₈, - N(R₇)SO₂N(R₈)₂ or system

[Chemical Formula 2]

It shows, R₇ and R₈ in respective independence the (C₁ - C₆) alkyl group, (C₁ - C₆) haloalkyl group, (C₃ - C₆) alkenyl group, (C₃ - C₆) haloalkenyl group, (C₃ - C₆) alkynyl group, the (C₃ - C₇) cycloalkyl group or halogen atom and (C₁ - C₄) alkyl group, (C₁ - C₄) alkoxy group, (C₁ - C₄) haloalkyl group, show optionally substitutable phenyl group or benzyl group with nitro group or cyano group. n shows 0, 1 or 2, m shows 0 or 1. However, A is - OCH₂O-, case where R₁

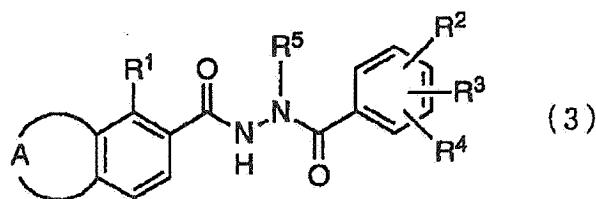
は2を示し、mは0または1を示す。ただし、Aが—OCH₂O—であり、R¹が水素である場合を除く。] で示されるヒドラジン誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のヒドラジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤。

【請求項3】 請求項1記載のヒドラジン誘導体を害虫に施用することを特徴とする殺虫方法。

【請求項4】 請求項1記載の一般式(1)で示されるヒドラジン誘導体の製造方法であって式、

【化3】



[式中、A、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は請求項1と同意義を示す。] で示される化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で、式、

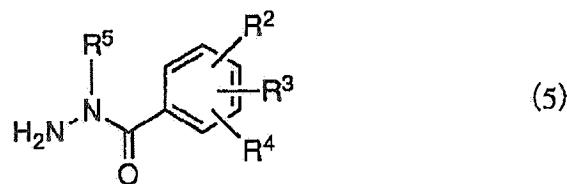
【化4】



[式中、Xはハロゲン原子であり、R⁶およびnは請求項1と同意義を示す。] で示されるハロゲン化合物と反応させることからなる方法。

【請求項5】 請求項1記載の一般式(1)で示されるヒドラジン誘導体の製造法であって式、

【化5】



[式中、R²、R³、R⁴およびR⁵は請求項1と同意義を示す。] で示されるアシリルヒドラジドを、不活性溶

is hydrogen excluded.] With hydrazine derivative which is shown.

[Claim2] Insecticide which designates that it contains hydrazine derivative which is stated in Claim 1 as effective component as feature.

[Claim3] Hydrazine derivative which is stated in Claim 1 in insect pest application the insecticidal method which designates that it does as feature.

[Claim4] Being a manufacturing method of hydrazine derivative which is shown with General Formula (1) which is stated in Claim 1, formula,

[Chemical Formula 3]

Compound which is shown with [In Formula, A, R1, R2, R3 and R4 and R5 show same meaning as Claim 1.], in inert solvent and under existing of base, formula,

[Chemical Formula 4]



Method which consists of fact that it reacts with halogen compound which is shown with [In Formula, X is halogen atom, R6 and n show the same meaning as Claim 1.].

[Claim5] Being a production method of hydrazine derivative which is shown with General Formula (1) which is stated in Claim 1, formula,

[Chemical Formula 5]

Acyl hydrazide which is shown with [In Formula, R2, R3 and R4 and R5 show same meaning as Claim 1.], in inert solvent

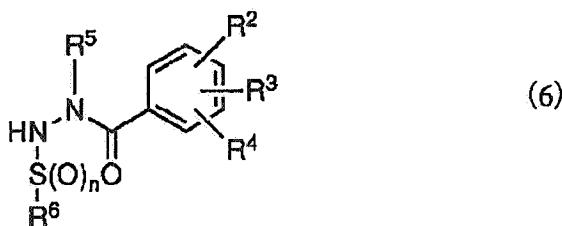
媒中、塩基の存在下で、まず、式、

【化6】



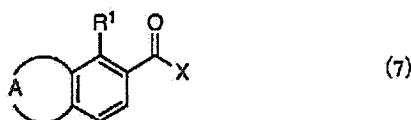
[式中、Xはハロゲン原子であり、R⁶およびnは請求項1と同意義を示す。]で示されるハロゲン化合物と反応させ、その後、得られた次式、

【化7】



[式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびnは請求項1と同意義を示す。]で示されるアシリヒドラジドを、不活性溶媒中、塩基の存在下で式、

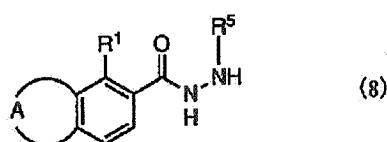
【化8】



[式中、Xはハロゲン原子であり、AおよびR¹は請求項1と同意義を示す]で示されるベンゾイルハライドと反応させることからなる方法。

【請求項6】 請求項1記載の一般式(1)で示されるヒドラジン誘導体の製造法であつて式、

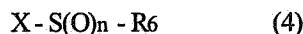
【化9】



[式中、A、R¹およびR⁵は請求項1と同意義を示す。]で示されるアシリヒドラジドをまず、保護基で保護し、その後得られた次式、

and under existing of base, first, formula,

[Chemical Formula 6]



Reacting with halogen compound which is shown with [In Formula, X is halogen atom, R₆ and n show the same meaning as Claim 1.], after that, next formula which is acquired,

[Chemical Formula 7]

Acyl hydrazide which is shown with [In Formula, R₂, R₃ and R₄, R₅, R₆ and n show same meaning as Claim 1.], in inert solvent and under existing of base formula,

[Chemical Formula 8]

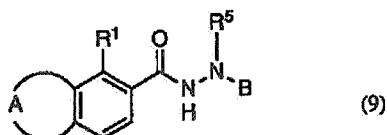
Method which consists of fact that it reacts with benzoyl halide which is shown with [In Formula, X is halogen atom, A and R₁ show the same meaning as Claim 1].

[Claim 6] Being a production method of hydrazine derivative which is shown with General Formula (1) which is stated in Claim 1, formula,

[Chemical Formula 9]

Next formula which first, protects acyl hydrazide which is shown with [In Formula, A and R₁ and R₅ show same meaning as the Claim 1.] with protecting group, after that it acquires,

【化 10】



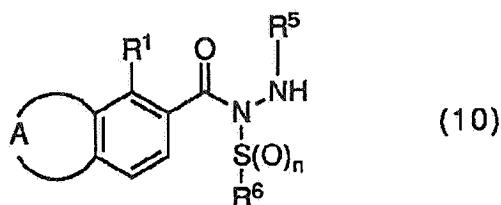
[式中、A、R¹およびR⁵は請求項1と同意義を示し、Bは保護基を示す。]で示される化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で式、

【化 11】



[式中、Xはハロゲン原子であり、R⁶およびnは請求項1と同意義を示す。]で示されるハロゲン化合物と反応させ、その後脱保護し、得られた次式

【化 12】



[式中、A、R¹、R⁵、R⁶およびnは請求項1と同意義を示す。]で示される化合物を不活性溶媒中、塩基の存在下式、

【化 13】



[式中、R²、R³およびR⁴は請求項1と同意義を示し、Xはハロゲン原子を示す。]で示されるベンゾイルハライドと反応させることからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なヒドラジン誘導体

[Chemical Formula 10]

Compound which is shown with [In Formula, A and R1 and R5 show same meaning as theClaim 1, B shows protecting group.], in inert solvent and under existingof base formula,

[Chemical Formula 11]



Reacting with halogen compound which is shown with [In Form ule, X is halogen atom, R6 and n show thesame meaning as Claim 1.], afterthat deprotection it did, acquired next formula

[Chemical Formula 12]

Compound which is shown with [In Formula, A, R1 , R5 , R6 and nshow same meaning as Claim 1.] in inert solvent, existence formula below of base,

[Chemical Formula 13]

Method which consists of fact that it reacts with benzoyl halide which is shown with [In Formula, R2 and R3 and R4 show same meaning as theClaim 1, X shows halogen atom].

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something reg

に関するものであり、該誘導体は水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生場面における殺虫剤として利用することができる。また、該誘導体は人又は動物を寄生虫の障害から保護するために寄生虫防除剤として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】特開昭62-167747号、特開昭62-263150号、特開平2-295963号及び特開平3-141245号にはN-置換-N'ー置換-N、N'ージアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載されている。しかし、これらの特許には後記する本発明の誘導体については記載されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】水田、畑地、果樹園、森林、または環境衛生場面における有害生物防除場面で、より大きい殺虫活性及び有益昆虫、環境等には害を及ぼさない性質を有し、かつ低毒性な化合物が要求されている。また、最近では公知の殺虫剤たとえば有機リン剤、カーバメート剤、ピレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫が増大し、防除が困難となってきており、新しいタイプの薬剤が要求されている。

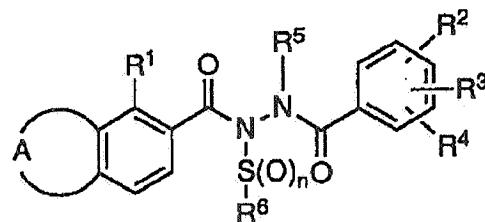
【0004】本発明は、有益昆虫、環境等には実質的に害を及ぼさず、低毒性で薬剤抵抗性害虫にも卓効を示す新しいタイプの殺虫性化合物及びそれを有効成分とする殺虫組成物を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するため鋭意研究した結果、一般式

【0006】

【化14】



arding novel hydrazine derivative, as for said derivative it can utilize as insecticide in paddy field, farmland, orchard, forest or the environment hygiene locale. In addition, it can utilize said derivative in order to protect person or animal from disorder of parasite as parasite eradicant.

[0002]

[Prior Art] Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-167747 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-263150 number, N-substitution - N' - substituted - N, N' - di acyl hydrazine derivative having insecticidal activity is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-295963 and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-141245 number. But, concerning derivative of this invention which postscript is done to these Patent it is not stated.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] With pest control locale in rice paddy, farmland, orchard, forest or the environment hygiene locale, it possesses property which does not cause damage in a larger insecticidal activity and beneficial insect and environment etc, at same time low toxicity compound is required. In addition, recently insect pest which shows resistance insecticide for example organic phosphorus agent of the public knowledge, vis-a-vis carbamate agent and pyrethroid agent etc increases, prevention has become difficult, chemical of new type is required.

[0004] It designates that insecticidal compound of new type where this invention, does not cause damage to beneficial insect and environment etc substantially, with the low toxicity shows high efficiency even in drug resistant harmful insect and insecticidal composition which designates that as active ingredient are offered as object.

[0005]

[Means to Solve the Problems] As for this inventor in order to achieve above-mentioned object, result of diligent research, General Formula

[0006]

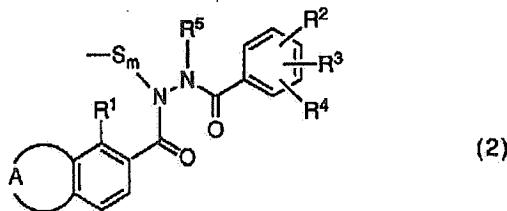
[Chemical Formula 14]

(1)

【0007】 [式中、Aは $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH=CHO}-$ を示し、R¹は水素原子、(C₁~C₄)アルキル基、またはハロゲン原子を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C₁~C₄)アルキル基、ニトロ基、(C₁~C₄)ハロアルキル基、(C₁~C₄)アルコキシ基、または(C₁~C₄)ハロアルコキシ基を示し、R⁵は(C₃~C₈)分岐アルキル基を示す。R⁶は-N(R⁷)R⁸、-N(R⁷)COR⁸、-N(R⁷)COOR⁸、-N(R⁷)COSR⁸、-N(R⁷)SO₂R⁸、-N(R⁷)SO₂N(R⁸)₂または式

【0008】

【化15】



【0009】を示し、R⁷、R⁸はそれぞれ独立に(C₁~C₆)アルキル基、(C₁~C₆)ハロアルキル基、(C₃~C₆)アルケニル基、(C₃~C₆)ハロアルケニル基、(C₃~C₆)アルキニル基、(C₃~C₇)シクロアルキル基またはハロゲン原子、(C₁~C₄)アルキル基、(C₁~C₄)アルコキシ基、(C₁~C₄)ハロアルキル基、またはニトロ基もしくはシアノ基で置換されてもよいフェニル基もしくはベンジル基を示す。nは0、1または2を示し、mは0または1を示す。ただし、Aが $-\text{OCH}_2\text{O}-$ であり、R¹が水素である場合を除く。]で示されるヒドラジン誘導体がすぐれた殺虫活性を有することを見い出し、本発明を完成することに至った。

【0010】一般式(1)において、ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素または沃素原子が挙げられ、(C₁~C₄)アルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチルが挙げられ、(C₁~C₆)アルキル基としては、例えば前記の(C₁~C₄)アルキル基の他にペンチルまたはヘキシル基が挙げられ、(C₁~C₆)ハロアルキル基としては、例えばクロロメチル、2-ブロモエチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチルまたは2-クロロヘキシル基などが挙げられ、(C₃~C₆)アルケニル基としては、例えばアリル、1-プロペニ

[0007] Inside of [Formula, A shows - OCH₂CH₂O - , - OCH₂O - , - CH₂CH₂CH₂O - or - CH=CHO - , the R₁ hydrogen atom, (C₁ - C₄) shows alkyl group or halogen atom, R₂ and the R₃ and R₄ hydrogen atom and halogen atom, (C₁ - C₄) alkyl group and nitro group, (C₁ - C₄) haloalkyl group, (C₁ - C₄) alkoxy group, or (C₁ - C₄) show haloalkoxy group in the respective independence, R₅ (C₃ - C₈) shows branched alkyl group. As for R₆ - N(R₇)R₈ , - N(R₇)CO R₈ , - N(R₇)COO R₈ , - N(R₇)COS R₈ , - N(R₇)SO₂R₈ , - N(R₇)SO₂N(R₈)₂ or system

[0008]

[Chemical Formula 15]

【0009】 It shows, R₇ and R₈ in respective independence the (C₁ - C₆) alkyl group, (C₁ - C₆) haloalkyl group, (C₃ - C₆) alkenyl group, (C₃ - C₆) haloalkenyl group, (C₃ - C₆) alkylnyl group, the (C₃ - C₇) cycloalkyl group or halogen atom and (C₁ - C₄) alkyl group, (C₁ - C₄) alkoxy group, show optionally substitutable phenyl group or benzyl group with (C₁ - C₄) haloalkyl group, or nitro group or cyano group. n shows 0, 1 or 2, m shows 0 or 1. However, A is - OCH₂O -, case where R₁ is hydrogen is excluded.] With discovering fact that it possesses insecticidal activity which the hydrazine derivative which is shown is superior, this invention it reached to completion.

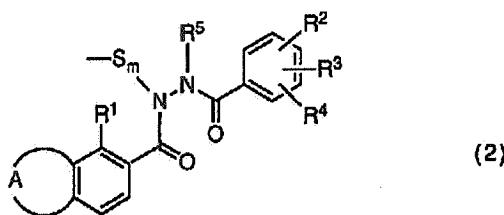
【0010】 In General Formula (1) putting, As halogen atom, for example fluorine, chlorine, bromine or iodine atom to be listed, As (C₁ to C₄) alkyl group, for example methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, s-butyl or t-butyl to be listed, As (C₁ to C₆) alkyl group, To other than for example aforementioned (C₁ to C₄) alkyl group pentyl or hexyl group to be listed, As (C₁ to C₆) haloalkyl group, for example chloromethyl, 2-bromoethyl, fluoromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl or 2-chloro hexyl group etc to be listed, As (C₃ to C₆) alkenyl group, for example allyl, 1-propenyl or 2-but enyl group to be listed, As (C₁ to C₄) alkoxy group, for example methoxy, ethoxy, n-propoxy,

ルまたは2-ブテニル基が挙げられ、(C₁～C₄) アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s e c-ブトキシまたはtert-ブトキシ基が挙げられ、(C₃～C₆) アルキニル基としては、例えば、プロピニルまたはブチニル基が挙げられ、(C₁～C₄) ハロアルキル基としては、例えば1-もしくは2-クロロエチル、クロロメチル、ジクロロメチル、プロモメチル、1-もしくは2-ブロモエチル、フルオロメチル、ジフルオロメチルまたはトリフルオロメチル基などが挙げられ、(C₁～C₄) ハロアルコキシ基としては、例えば1-もしくは2-ブロモエトキシ、3-ブロモ-n-ブロポキシ、2, 2, 2-トリフルオロエトキシまたはトリフルオロメトキシ基が挙げられ、(C₃～C₆) ハロアルケニル基としては、例えば3, 3-ジクロロアリルなどが挙げられ、(C₃～C₆) シクロアルキル基としては、例えばシクロヘキシル、シクロペンチルまたはシクロプロピル基が挙げられ、(C₃～C₈) 分岐アルキル基としては、例えばtert-ブチル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、または1, 2, 2-トリメチルブチルが挙げられる。

【0011】本発明のヒドラジン誘導体において好ましいものは、一般式(1)において、Aは-OCH₂CH₂O-、-OCH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-または-CH=CHO-を示し、R¹は(C₁～C₄) アルキル基を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C₁～C₄) アルキル基またはニトロ基を示し、R⁵は(C₃～C₈) 分岐アルキル基を示し、R⁶は-N(R⁷)R⁸、-N(R⁷)COR⁸、-N(R⁷)COOR⁸、-N(R⁷)SO₂R⁸、-N(R⁷)SO₂N(R⁸)₂または式

【0012】

【化16】



【0013】を示し、R⁷、R⁸はそれぞれ独立に(C₁～C₆) アルキル基、(C₁～C₆) ハロアルキル基またはハロゲン原子もしくは(C₁～C₄) アルキル基で置換されてもよいフェニル基もしくはベンジル基を示し、nは0を示し、mは1を示すヒドラジン誘導体である。

【0014】本発明のヒドラジン誘導体においてより好

isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, s-butoxy or tert-butoxy group to be listed, As (C₃ to C₆) alkynyl group, for example propinyl or butinyl group to be listed, As (C₁ to C₄) haloalkyl group, for example 1- or 2-chloroethyl, chloromethyl, dichloro methyl, bromomethyl, 1- or 2-bromoethyl, fluoromethyl, You can list difluoromethyl or trifluoromethyl group, etc for example 1- or 2-bromo ethoxy and 3-bromo-n-propoxy, you can list 2,2,2-trifluoro ethoxy or trifluoromethoxy group as (C₁ to C₄) haloalkoxy group, you can list for example 3,3-di chloroallyl etc as (C₃～C₆) haloalkenyl group, you can list for example cyclohexyl, cyclopentyl or cyclopropyl group as (C₃～C₆) cycloalkyl group, you can list for example t-butyl, 1,2,2-trimethylpropyl, the 2,2-di methylpropyl or 1,2,2-trimethyl butyl as (C₃ to C₈) branched alkyl group.

【0011】In hydrazine derivative of this invention as for desirable ones, In General Formula (1), A to show -OCH₂CH₂O-, -OCH₂O-, -CH₂CH₂CH₂O- or the-CH=CHO-, R₁ to show (C₁～C₄) alkyl group, R₂ and R₃ and R₄ to show the hydrogen atom, halogen atom, (C₁～C₄) alkyl group or nitro group in respective independence, R₅ to show (C₃～C₈) branched alkyl group, as for R₆ the-N(R₇)R₈, -N(R₇)CO R₈, -N(R₇)COOR₈, -N(R₇)SO₂R₈, -N(R₇)SO₂N(R₈)₂ or system

【0012】

【Chemical Formula 16】

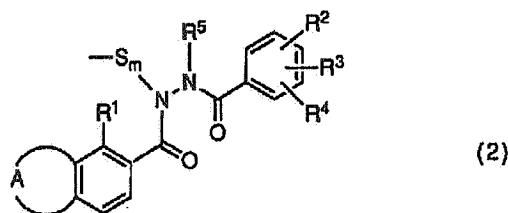
【0013】It shows, R₇ and R₈ in respective independence the(C₁～C₆) alkyl group, show optionally substitutable phenyl group or benzyl group with (C₁～C₆) haloalkyl group or halogen atom or (C₁～C₄) alkyl group, n shows 0, m is hydrazine derivative which shows 1.

【0014】In hydrazine derivative of this invention as for, more de

ましいものは、一般式 (1) において、Aは $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CHO}-$ を示し、R¹は(C₁—C₂)アルキル基を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または(C₁—C₄)アルキル基を示し、R⁵は(C₃—C₈)分岐アルキル基を示し、R⁶は $-\text{N}(\text{R}^7)\text{R}^8$ 、 $-\text{N}(\text{R}^7)\text{COOR}^8$ または式、

【0015】

【化17】

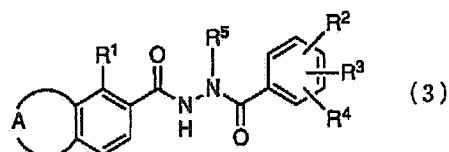


【0016】を示し、R⁷、R⁸はそれぞれ独立に(C₁—C₆)アルキル基を示し、nは0、mは1を示すヒドラジン誘導体である。

【0017】本発明の一般式 (1) の化合物は以下の方法で製造することができる。すなわち式、

【0018】

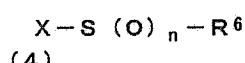
【化18】



【0019】[式中、A、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は前記と同意義を示す。]で示される化合物を、アルカリ金属水素化物(水素化ナトリウム等)のような塩基の存在下、不活性溶媒たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、N、N'—ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン等中で式、

【0020】

【化19】



[Xはハロゲン原子を示し、R⁶およびnは前記と同意

sirable ones, as for the A to show $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ or $-\text{CH}=\text{CHO}-$ in General Formula (1), the R¹ to show (C₁—C₂) alkyl group, R² and R³ and R⁴ hydrogen atom, to show the halogen atom or (C₁—C₄) alkyl group in respective independence, R⁵ to show (C₃—C₈) branched alkyl group, as for R⁶—N(R⁷)R⁸、-N(R⁷)COOR⁸ or formula,

[0015]

[Chemical Formula 17]

【0016】It shows, R⁷ and R⁸ show (C₁—C₆) alkyl group in respective independence, as for n as for 0 and m it is a hydrazine derivative which shows 1.

【0017】It can produce compound of General Formula (1) of this invention with method below. Namely formula,

[0018]

[Chemical Formula 18]

【0019】Compound which is shown with [In Formula, A, R¹ , R² , R³ and R⁴ and R⁵ show same meaning as description above.], under existing of base like the alkali metal hydride (Such as sodium hydride), among them such as inert solvent for example tetrahydrofuran, dioxane, ether, N,N'-di methyl formamide, dimethyl sulfoxide and toluene formula,

[0020]

[Chemical Formula 19]



It can acquire by reacting with halide compound for example N-

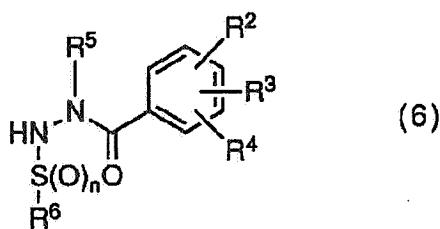
義を示す。] で示される相応するハロゲン化物たとえば N-メチル-N-n-ブトキシカルボニルアミノスルフェニルクロリド、N-イソプロピル-N-イソプロポキシカルボニルアミノスルフェニルクロリド等と反応させることにより得ることができる。

【0021】反応には一般式(3)の化合物と一般式(4)の化合物とを任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。塩基は化学量論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは化学量論量かそれより1.0～5.0倍過剰な量を用いる。反応は、通常-20°Cから溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができるが好ましくは-10°C～50°Cの範囲である。

【0022】また一般式(1)で示される化合物は以下に述べる方法でも製造されうる。すなわち式、

【0023】

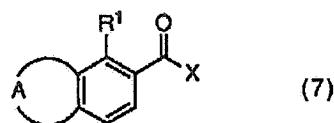
【化20】



【0024】[式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびnは前記と同意義を示す。] で示されるアシルヒドラジドを、不活性溶媒中、塩基の存在下で式、

【0025】

【化21】



【0026】[式中、Xはハロゲン原子であり、A、R¹は前記と同意義を示す] で示されるベンゾイルハライドと反応させることからなる方法でも製造できる。

【0027】反応には一般式(6)と一般式(7)の化合物とを任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。溶媒としては

methyl-N-n-butoxy carbonyl amino sulfenyl chloride and N-isopropyl-N-isopropoxy carbonyl amino sulfenyl chloride etc which are shown fit with [X shows halogen atom, R⁶ and n show same meaning as description above.] and.

[0021] You can use with compound of general formula (3) and compound of general formula (4) to reaction at ratio of option, but preferably equimolar ratio almost you use with the equimolar ratio. You can use base for chemically stoichiometric amount or excess, but preferably chemically stoichiometric amount the 1.0 to 5.0 time excessive quantity is used from that. usually from -20°C to do with temperature range to boiling point of the solvent it is possible reaction, but it is a range of preferably -10°C to 50°C.

[0022] In addition compound which is shown with General Formula (1) can be produced even with method which is expressed below. Namely formula,

[0023]

[Chemical Formula 20]

[0024] Acyl hydrazide which is shown with [In Formula, R², R³ and R⁴, R⁵, R⁶ and n show same meaning as description above.], in inert solvent and under existing of base formula,

[0025]

[Chemical Formula 21]

[0026] It can produce even with method which consists of fact that it reacts with benzoyl halide which is shown with [In Formula, X is halogen atom, A and R¹ show the same meaning as description above].

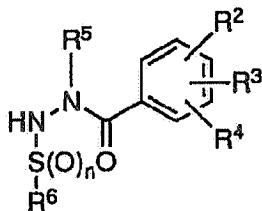
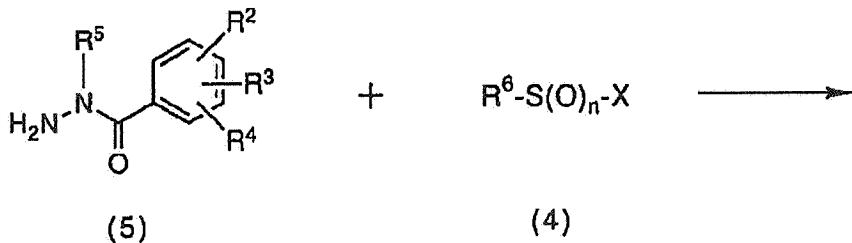
[0027] You can use with general formula (6) and compound of general formula (7) to reaction at ratio of option, but preferably equimolar ratio almost you use with equimolar ratio. As solvent

反応物に対して不活性な溶媒を用いることができる。たとえば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類などが挙げられる。また必要に応じ、これらの混合溶媒及びこれらと水との混合溶媒を用いることもできる。塩基としては例えは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基またはn-ブチルリチウムなどの有機金属塩基を使用することができる。トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を用いた場合は大過剰に用いて溶媒として使用することもできる。塩基の量は化学量論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは化学量論量かそれより1.0~5.0倍過剰な量を用いる。反応は、通常-20°Cから溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができるが好ましくは-10°C~50°Cの範囲である。N,N'-ジメチルアミノピリジンなどの触媒を反応系中に添加することもできる。

【0028】一般式(1)で示される化合物を製造するために用いられる一般式(6)の化合物は一般式(5)で示されるヒドラジドを不活性溶媒中、塩基の存在下で一般式(4)で示されるハロゲン化合物と反応させることにより得ることができる。該反応を下記に図示する。

【0029】

【化22】



(6)

inert solvent can be used vis-a-vis reaction product. You can list for example hexane, heptane or other aliphatic hydrocarbons, benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons, the chloroform, dichloromethane, chlorobenzene or other halogenated hydrocarbons, diethyl ether, tetrahydrofuran or other ethers, acetonitrile and the propionitrile or other nitriles etc. In addition these mixed solvent and these and it is possible also according to need, to use mixed solvent of water. for example potassium hydroxide, sodium hydroxide or other inorganic base, triethylamine, pyridine or other organic base or n-butyl lithium or other organometal base can be used as the base. When triethylamine and pyridine or other organic base are used, using for large excess, it can also use as solvent. You can use quantity of base for chemically stoichiometric amount or excess, but the preferably chemically stoichiometric amount 1.0 to 5.0 times excessive quantity is used from that. usually from -20 °C to do with temperature range to boiling point of the solvent it is possible reaction, but it is a range of preferably -10 °C to 50 °C. It is possible also to add N,N'-di methylamino pyridine or other catalyst in reaction system.

[0028] It can acquire compound of general formula (6) which is used in order to produce compound being shown with General Formula (1) hydrazide which is shown with general formula (5) by reacting with halogen compound which in inert solvent and under existing of base is shown with general formula (4). said reaction is illustrated on description below.

[0029]

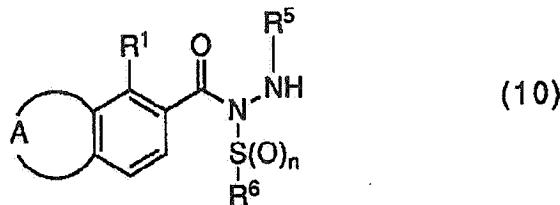
[Chemical Formula 22]

【0030】 [式中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、Xおよびnは前記と同意義を示す。] 反応には一般式(5)の化合物と一般式(4)の化合物とを任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。不活性溶媒としては例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、N、N'—ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン等が挙げられる。塩基としては例えば水素化ナトリウムのようなアルカリ金属水素化物等が用いられる。塩基は化学量論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは化学量論量かそれより1.0～5.0倍過剰な量を用いる。反応は、通常-20°Cから溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができるが好ましくは-10°C～50°Cの範囲である。

【0031】さらに一般式(1)で示される化合物は以下に述べる方法でも製造することができる。すなわち式、

【0032】

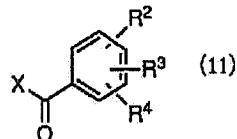
【化23】



【0033】 [式中、A、R¹、R⁵、R⁶、およびnは前記と同意義を示す。] で示される化合物を不活性溶媒中、塩基の存在下式、

【0034】

【化24】



【0035】 [式中、R²、R³、R⁴およびXは前記と同意義を示す。] で示されるベンゾイルハライドと反応させることからなる方法でも製造できる。

【0036】 反応の条件、例えば溶媒、反応温度などは一般式(6)と一般式(7)の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

[0030] You can use with compound of general formula (5) and compound of general formula (4) to [In Formula, R₂, R₃ and R₄, R₅, R₆, X and n show same meaning as description above.] reaction at ratio of option, but preferably equimolar ratio almost you use with the equimolar ratio. You can list for example tetrahydrofuran, dioxane, ether, N,N'-di methyl formamide, dimethyl sulfoxide and the toluene etc as inert solvent. It can use alkali metal hydride etc like for example sodium hydride as base. You can use base for chemically stoichiometric amount or excess, but preferably chemically stoichiometric amount the 1.0 to 5.0 time excessive quantity is used from that. usually from -20 °C to do with temperature range to boiling point of the solvent it is possible reaction, but it is a range of preferably -10 °C to 50 °C.

[0031] Furthermore it can produce compound which is shown with General Formula (1) even with method which is expressed below. Namely formula,

[0032]

[Chemical Formula 23]

[0033] Compound which is shown with [In Formula, A, R₁, R₅, R₆, and then show same meaning as description above.] in inert solvent, existence formula below of base,

[0034]

[Chemical Formula 24]

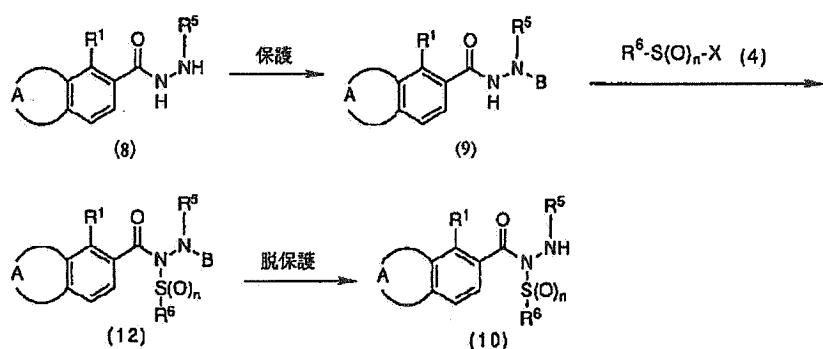
[0035] It can produce even with method which consists of fact that it reacts with benzoyl halide which is shown with [In Formula, R₂, R₃ and R₄ and X show same meaning as description above.].

[0036] Condition of reaction, as for example solvent and reaction temperature etc it is the same as condition which is used for reaction with general formula (6) and the compound of

【0037】一般式(1)で示される化合物を製造するために用いられる一般式(10)の化合物は一般式(8)で示されるアシルヒドラジドをまず、保護基で保護し、その後得られた一般式(9)で示される化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で、一般式(4)で示されるハロゲン化合物と反応させ、その後脱保護し、得ることができる。該反応を下記に図示する。

【0038】

【化25】



【0039】[式中、A、R¹、R⁵、R⁶、X、Bおよびnは前記と同意義を示す。] Bとしては例えはホルミル基、tert-ブトキシカルボニル基のようなアミノ基に対する保護基を使用することが出来る。保護基の導入法としては、一般的な公知の方法を使用することができ、例えはホルミル基の場合、無水酢酸中、ギ酸を反応させることにより、また、tert-ブトキシカルボニル基の場合、一般式(8)で示されるアシルヒドラジドにジ-tert-ブチルジカルボネイトを不活性溶媒中、塩基の存在下で、反応させることにより得ることができる。また、保護基の除去法としても、一般的な公知の方法を使用することができ、例えは、メタノール、エタノールなどのアルコールまたはジオキサン等の溶媒中で、塩酸、トリフルオロ酢酸などの酸を作用させることにより保護基を除去することができる。一般式(9)の化合物と一般式(4)の化合物との反応ではそれぞれの化合物を任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。不活性溶媒としては例えはテトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、N、N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン等が挙げられる。塩基としては水素化ナトリウムのようなアルカリ金属水素化物等が用いられる。塩基は化学量論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは化学量論量かそれより1.0~5.0倍過剰な量を

general formula (7).

[0037] Compound of General Formula (10) which is used in order to produce compound which is shown with General Formula (1) first, protects acyl hydrazide which is shown with General Formula (8) with protecting group, after that compound which is shown with general formula (9) which is acquired, in inert solvent and under existing of base, reacts with halogen compound which is shown with the general formula (4), after that deprotection does, can acquire. said reaction is illustrated on description below.

[0038]

[Chemical Formula 25]

[0039] It can use protecting group like for example formyl group and tert -butoxy carbonyl group as the [In Formula, A, R¹, R⁵, R⁶, X, the B and n show same meaning as description above.] B. As introduction method of protecting group, when it can use general known method, it is a for example formyl group, in acetic anhydride, di-*t*-butyl di carbonate in inert solvent and under existing of base, can be acquired in acyl hydrazide which by reacting, in addition, when it is a tert -butoxy carbonyl group, is shown formic acid with General Formula (8) by reacting. In addition, as removal method of protecting group, it can use general known method, the for example methanol, ethanol or other alcohol or dioxane or other solvent in, hydrochloric acid and trifluoroacetic acid or other acid by operating the protecting group it can remove. With reaction with compound of general formula (9) and compound of general formula (4) the respective compound can be used at ratio of option, but preferably equimolar ratio almost you use with equimolar ratio. You can list for example tetrahydrofuran, dioxane, ether, N,N'-dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide and the toluene etc as inert solvent. It can use alkali metal hydride etc like sodium hydride as base. You can use base for chemically stoichiometric amount or excess, but preferably chemically stoichiometric amount the 1.0 to 5.0 time excessive quantity is used from that.

用いる。反応は、通常-20°Cから溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができるが好ましくは-10°C~50°Cの範囲である。

【0040】一般式(1)の化合物の製造時における反応混合物は充分な時間攪拌され通常の後処理たとえば抽出、水洗、乾燥、溶媒留去等の過程により目的物が回収される。簡単な溶媒洗いをするだけで充分な場合が多いが、必要があれば再結晶あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製を行うことができる。

【0041】本発明の一般式(1)の化合物を使用する場合、使用目的に応じてそのままかまたは効果を助長あるいは安定にするために農薬補助剤を混用して、農薬製造分野において一般に行なわれている方法により、粉剤、細粒剤、粒剤、水和剤、フロアブル剤、乳剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、加熱燐蒸剤(蚊取線香、電気蚊取など)、フォッギングなどの煙霧剤、非加熱燐蒸剤、毒餌などの任意の製剤形態の組成物にして使用できる。

【0042】これらの種々の製剤は実際の使用に際しては、直接そのまま使用するか、または水で所望の濃度に希釈して使用することができる。

【0043】ここに言う農薬補助剤としては担体(希釈剤)およびその他の補助剤たとえば展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤、崩壊剤等をあげることができる。液体担体としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタノール、オクタノール、グリコールなどのアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサン、動植物油、脂肪酸、脂肪酸エステルなどまたは灯油、軽油等の石油分留物や水などがあげられる。

【0044】固体担体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑などがあげられる。

【0045】また乳化剤または分散剤としては通常界面活性剤が使用され、たとえば高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタインなどの陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤があげられる。

【0046】また、展着剤としてはポリオキシエチレン

usually from -20°C to do with temperature range to boiling point of the solvent it is possible reaction, but it is a range of preferably -10°C to 50°C.

[0040] Reaction mixture at time of production of compound of General Formula (1) is agitated satisfactory time and object compound recovers by conventional post-treatment for example extraction, the water wash, drying and solvent removal or other process. You just wash simple solvent in satisfactory case it is many, if, but there is an necessity, it is possible to refine with recrystallization or column chromatography.

[0041] Compound of General Formula (1) of this invention is used when, that way or effect blend doing pesticide adjuvant in order to make the assist or stability according to use objective, you can use in composition of the formulation type of fogging or other fume agent, unheated fumigant and poison bait or other option with method which is done generally in pesticide manufacturing field, powder, fine granule, granule, the wettable powder, flowable, emulsion, microcapsule, oil, aerosol and the heated fumigant (Such as mosquito-repellent incense and electric mosquito trap).

[0042] As for these various formulation you can use directly that way at time of actual use, with water can dilute in desired density and can use.

[0043] Support (diluent) and other auxiliary agent for example spreader, it can list emulsifier, wet spreading agent, the dispersant, fixative and disintegrating agent etc as pesticide adjuvant which is said here. As liquid carrier, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbon, butanol, octanol, glycol or other alcohols, the acetone or other ketones, dimethylformamide or other amides, dimethyl sulfoxide or other sulfoxide, methyl naphthalene, cyclohexanone, animal or vegetable oil, the aliphatic acid and fatty acid ester etc or you can list illuminating oil, gas oil or other petroleum fractional distillate and the water etc.

[0044] You can list clay, kaolin, talc, diatomaceous earth, silica, the calcium carbonate, montmorillonite, bentonite, feldspar, quartz, alumina and the sawdust etc as solid carrier.

[0045] In addition as emulsifier or dispersant surfactant is used usually, can increase for example higher alcohol sodium sulfate, stearly trimethyl ammonium chloride, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, lauryl betaine or other anionic surfactant, cationic surfactant, the nonionic surfactant and amphoteric surfactant.

[0046] In addition, you can list polyoxyethylene nonyl phenyl

ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどがあげられ、湿展剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルジアルキルスルホサクシネートなどがあげられ、固定剤としてカルボキシメチセルロース、ポリビニルアルコールなどがあげられ、崩壊剤としてはリグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどがあげられる。

【0047】さらにこれら本発明化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫力を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、たとえばアレスリン、フタルスリン、パーメスリン、デルタメスリン、フェンバレレート、シクロプロトリンなどのピレスロイドおよび各種異性体、除虫菊エキス、DDVP(ジクロルボス)、フェニトロチオン、ダイアジノン、テメホスなどの有機リン系殺虫剤、NAC(カルバリル)、PHC(プロポキスル)、BPMC(フェンブカルブ)、ピリミカルブ、カルボスルファンなどのカーバメート系殺虫剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤あるいは殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料、BT剤、昆虫ホルモン剤その他の農薬などと混合することによりさらに効力のすぐれた多目的組成物をつくることもでき、また相剤効果も期待できる。

【0048】さらに、たとえばピペロニルブトキサイド、サルホキサイド、サフロキサン、NIA-16824(O-sec-ブチル-O-プロパルギルフェニルホスホネート)、DEF(S,S,S-トリブチルホスホトリチオエート)などのピレスリン用共力剤として知られているものを加えることにより、この効力を高めることもできる。

【0049】また、本発明化合物は光、熱、酸化等に安定性が高いが、必要に応じ酸化防止剤あるいは、紫外線吸収剤、たとえばBHT、BHAのようなフェノール類、 α -ナフチルアミンなどのアリールアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物を安定剤として適宜加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0050】本発明組成物中における有効成分含有量は製剤形態、施用方法その他の条件により異なり場合によっては有効成分化合物のみでよいが通常は0.02~95% (重量) 好ましくは0.05~80% (重量) の範囲である。

【0051】本発明の組成物の使用量は剤形、施用する方法、時期、その他の条件によって変るが、農園芸用剤、森林防害虫用剤及び牧野害虫用剤は通常10アール当たり有効成分量で0.5~300g、好ましくは2~200gが使用され、衛生防害虫用剤は通常1m²当たり有効成分量で1~200mg、好ましくは1~100mgが使用される。たとえば粉剤は10アールあたり有効成分で1

ether and polyoxyethylene lauryl ether etc as spreading agent, you can list polyoxyethylene nonyl phenyl ether dialkyl sulfosuccinate etc as wet spreading agent, you can list carboxymethyl cellulose and the poly vinyl alcohol etc as fixative, you can list sodium lignin sulfonate and sodium lauryl sulfate etc as disintegrating agent.

[0047] Furthermore as for these the compound of this invention in combination use of 2 kinds or more depending. Also being possible to reveal insecticidal strength which is superior to be, In addition other physiologically active substance, for example allethrin, phthalthrin, permethrin, deltamethrin, fenvalerate, cycloprothrin or other pyrethroid and various isomer, Furthermore it is possible also pyrethrum extract, DDVP(dichlorvos), fenitrothion, the diazinon, temephos or other organophosphorus type insecticide, NAC(carbaryl), PHC (propoxur), BPMC(fenobucarb), pirimor, the carbosulfan or other carbamate type insecticide and other insecticide, by mixing with acaricide or microbicide, the nematicide, herbicide, plant growth regulator, fertilizer, BT agent and insect hormone otherpesticide etc, in addition can expect also synergistic effect to make multipurpose composition where effectiveness is superior.

[0048] Furthermore, it is possible also to raise this effectiveness, for example piperonyl butoxide, the sulfoxide, sufroxane and NIA - 16824 (O - s - butyl - O - propargyl phenyl phosphonate), as synergistic agent for DEF(S,S,S - tributyl phospho tri thioate) or other pyrethrin by adding those which are informed.

[0049] In addition, from composition which effect stabilizes can be acquired by adding phenols, -naphthyl amine or other aryl amine or benzophenone type compound like antioxidant ultraviolet absorber, for example BHT and BHA as for the compound of this invention stability it is high but, according to need to light, heat and oxidation etc as thestabilizer.

[0050] Only active ingredient compound may be active ingredient content in in this invention composition differs and depending upon formulation type and application method other condition depending upon when but it is a range of 0.02 to 95% (weight) preferably 0.05 to 80% (weight) usually.

[0051] As for usage of composition of this invention formulation and application themethod of doing. It changes depending upon time and other condition, but the horticultural agent, agent for forest anti insect pest and agent for pasture pest the 0.5 to 300g and preferably 2 to 200g are usually used with per 10 ares amount of active ingredient, agent for the hygiene anti insect pest 1 to 200 mg and preferably 1 to 100 mg is usually

~120g、粒剤は有効成分で5~300g、また乳剤、水和剤、フロアブル剤、顆粒水和剤、EW(emulsion in water)剤は有効成分で0.5~100gの範囲である。しかしながら特別の場合には、これらの範囲を越えることが、または下まわることが可能であり、また時には必要でさえある。

【0052】また、寄生虫の防除のために、本発明の一般式(1)の化合物を使用する場合、体重につき、0.1~200mg/kgに相当する投与量で用いることができる。与えられた状態に対する正確な投与量は、日常的に決定することができ、種々の因子、たとえば、用いられる物質、寄生虫の種類、用いられる配合及び寄生虫にかかったヒトあるいは動物の状態に依存する。

【0053】本発明の殺虫組成物の適用できる具体的な害虫名を挙げる。

【0054】半翅目(Hemiptera)からたとえばツマグロヨコバイ(Nephrotettix cincticeps)、セジロウンカ(Sogatella furcifera)、トビイロウンカ(Nilaparvata lugens)、ヒメトビウンカ(Laodelphax striatellus)、ホソヘリカメムシ(Riptortus clavatus)、ミナミアオカメムシ(Nezara viridula)、ナシグンバイ(Stephanitis nashi)、オンシツコナジラミ(Trialeurodes vaporariorum)、ワタアブラムシ(Aphis gossypii)、モモアカアブラムシ(Myzus persicae)、ヤノカネカイガラムシ(Unaspis yanonensis)、鱗翅目(Lepidoptera)からたとえばキンモンホソガ(Phyllonorycter ringonella)、コナガ(Plutella xylostella)、ワタミガ(Promalactis inonisema)、コカクモンハマキ(Adoxophyes orana)、マメシングイガ(Leguminivora glycinivorella)、コブノメイガ(Cnaphalocrocis medinalis)、ニカメイガ(Chilo suppressalis)、アワノメイガ(Ostrinia furnacalis)、ヨトウガ(Mamestra brassicae)、アワヨトウ(Pseudaletia separata)、ハスモンヨトウ(Spodoptera litura)、イネツトムシ(Parnara guttata)、モンシロチョウ(Pieris rapae-crucivora)、ヘリオチス(Heliothis spp.)、ヤガ(Agrotis spp.)、Helicoverpa spp.、

used with the 1 per m² amount of active ingredient. As for example powder with per 10 ares active ingredient as for 1 to 120g and granule with the active ingredient 5 to 300g, in addition as for emulsion, wettable, the flowable, granule wettable and EW(emulsion in water) agent it is a range of 0.5 to 100g with the active ingredient. But when it is special, to exceed these ranges, or being less than it is possible, in addition is necessary at time even.

[0052] In addition, when for preventing parasite, compound of General Formula (1) of the this invention is used, you can use with dose which is suitable to the 0.1 to 200 mg/kg concerning body weight. As for correct dose for state which is given, it is possible, to decide daily, various factor and for example types of substance and the parasite which are used, it depends on state of human or the animal which depended on combination and parasite which are used.

[0053] Exemplary insect pest name which can apply insecticide composition of this invention is listed.

[0054] From Hemiptera (Hemiptera) for example Nephrotettix cincticeps (Uhler) (green rice leafhopper) (Nephrotettix cincticeps), Sogatella furcifera (Horvath) (whitebacked rice planthopper) (Sogatella furcifera), Nilaparvata lugens (Stal) (brown rice planthopper) (Nilaparvata lugens), Laodelphax striatellus (Fallen) (small brown planthopper) (Laodelphax striatellus), Riptortus clavatus [Thunberg] (bean bug) (Riptortus clavatus), Nezara viridula [Linnaeus] (southern green stink bug) (Nezara viridula), Stephanitis nashi Esaki et Takeya (pear lace bug) (Stephanitis nashi), Trialeurodes vaporariorum (Westwood) (greenhouse whitefly) (Trialeurodes vaporariorum), Aphis gossypii Glover (cotton aphid) (Aphis gossypii), Myzus persicae (Sulzer) (green peach aphid) (Myzus persicae), Unaspis yanonensis (arrowhead scale) (Unaspis yanonensis), From Lepidoptera (Lepidoptera) for example Phyllonorycter ringonella (Matsumura) (apple leafminer) (Phyllonorycter ring onella), Plutella xylostella (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth) (Plutella xylostella), Promalactis inonisema (Promalactis inonisema), Adoxophyes orana (Adoxophyes orana), Leguminivora glycinivorella [Matsumura] (soybean pod borer) (Leguminivora glycinivorella), Cnaphalocrocis medinalis (Guenee) (rice leafroller) (Cnaphalocrocis medinalis), Chilo suppressalis (Walker) (Asiatic rice borer) (Chilo suppressalis), Ostrinia furnacalis [Guenee] (oriental corn borer) (Ostrinia furna cal is), Mamestra brassicae (Linnaeus) (cabbage armyworm) (Mamestra brassicae), Pseudaletia Separata [Walker] (armyworm) (Pseudaletia separata), Spodoptera litura (Fabricus) (tobacco cutworm) (Spodoptera litura), Parnara guttata (rice skipper) (Parnara guttata (rice skipper)), Pieris rapae crucivora Boisduval (common white, common cabbage worm) (Pieris rapae - crucivora), Heliothis (Heliothis spp.), Agrotis sp.

鞘翅目 [Coleoptera] からたとえばドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、マメガネ (*Popillia japonica*)、イネゾウムシ (*Echinocnemus soqameus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ヒメマルカツオブシムシ (*Anthrenus verbasicus*)、コクヌスト (*Tenebroides mauritanicus*)、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamis*)、ニジュウヤホシテントウ (*Henosepilachna vigintioctopunctata*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、レブチノタルサ・テセムリネアタ (*Leptinotarsa decemlineata*)、フェドン・コクレアリアエ (*Phaedon cochlearias*)、ジアプロチカ (*Diabrotica spp.*)、膜翅目 [Hymenoptera] として、たとえばカブラハバチ (*Athalia rosae japonensis*)、ルリチュウレンジハバチ (*Argesimilis*)、双翅目 [Diptera] としてはたとえばネッタイエカ (*Culex pipiens fatigans*)、ネッタイシマカ (*Aedes aegypti*)、ダイズサヤタマバエ (*Asphondylia sp.*)、タネバエ (*Hylemya platura*)、イエバエ (*Muscadomestica vicina*)、ウリミバエ (*Dacus cucurbitae*)、イネハモグリバエ (*Agromyza oryzae*)、キンバエ (*Lucilia spp.*)、曠翅目 [Aphaniptera] としてヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオブスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、縦翅目 [Thysanoptera] としてチャノキイロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、イネアザミウマ (*Baliothrips biformis*)、シラミ目 [Anoplura] として、たとえばコロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*、ケジラミ (*Phthirus pubis*))、チャタテムシ目 [Psocoptera] として、たとえばコチャタテ (*Trogium pulsatorium*)、ヒラタチャタテ (*Liposcelis bostrychophilus*)、直翅目 [Orthoptera] としてケラ (*Gryllotalpa africana*)、トノサマバッタ (*Locusta migratoria*)、コバネイナゴ (*Oxya yezoensis*)、チャバネゴキブリ (*Bl*

(*Agrotis spp.*), *Helicoverpa asp p.*, From Coleoptera [Coleoptera] for example *Anomala cuprea* Hope (cupreous chafer) (*Anomala cuprea*), *Popillia japonica* Newmann (*Popillia japonica*), *Echinocnemus squameus* (Billberg) (rice curculio) (*Echinocnemus soqameus*), *Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel (rice water weevil) (*Lissorhoptrus oryzophilus*), *Oulema oryzae* (Kuwayama) (rice leaf beetle) (*Oulema oryzae*), *Anthrenus verbasicus* [Linnaeus] (varied carpet beetle) (*Anthrenus verbasicus*), *Tenebroides mauritanicus* (Linnaeus) (bread beetle) (*Tenebroides mauritanicus*), *Sitophilus zeamais* (maize weevil) (*Sitophilus zeamis*), *Epilachnia vigintioctopunctata* (Fabricius) (twenty-eight-spotted ladybird) (*Henosepilachna vigintioctopunctata*), *Callosobruchus chinensis* (Linnaeus) (adzuki bean weevil) (*Callosobruchus chinensis*), *Monochamus alternatus* Hope (Japanese pine sawyer) (*Monochamus alternatus*), *Aulacophora femoralis* (Motschulsky) (cucurbit leaf beetle) (*Aulacophora femoralis*), *Leptinotarsa * テセム jp9 ネアタ* (*Leptinotarsa decemlineata*), *Phaedon cochleariae* (mustard beetle) (*Phaedon cochleariae* (mustard beetle)), di 7 professional jp8 mosquito (*Diabrotica spp.*), Hymenoptera [Hymenoptera] doing, for example *Athalia rosae ruficornis* Jakovlev (cabbage sawfly) (*Athalia rosae* japonica), *Arge similis* [Vollenhoven] (azalea argid sawfly) Tenthredinidae (*Arges milis*), *As Pulex irritans* (human flea) (*Pulex irritans*), *Xenopsylla cheopis* (Oriental rat flea) (*Xenopsylla cheopis* (Oriental rat flea)), *Ctenocephalides canis* (*Ctenocephalides canis*) and Thysanoptera [Thysanoptera] as Diptera [Diptera] as the for example *Culex pipiens fatigans* (Wiedemann-House mosquito) (*Culex pipiens fatigans*), *Aedes aegypti* (*Aedes aegypti*), *Asphondylia sp.* (soybean pod gall midge) (*Asphondylia sp.*), *Hylemya platura* (*Hylemya platura*), *Muscidae* (house flies) (*Muscadomestica vicina*), *Dacus* (*Zeugodacus*) *cucurbitae* Coquillett (melon fly) (*Dacus cucurbitae*), the *Agromyza oryzae* (Munakata) (rice leafminer) (*Agromyza oryzae*), *Lucilia* (*Lucilia spp.*) and Siphonaptera [Aphaniptera] as *Scirtothrips dorsalis* Hood (yellow tea thrips) (*Scirtothrips dorsalis*), *Thrips tabaci* Lindeman (onion thrips) (*Thrips tabaci*), *Thrips palmi* Karny (*Thrips palmi*), the *Stenchaetothrips biformis* [Bagnall] (rice thrips) (*Baliothrips biformis*) and *Anoplura* [Anoplura], for example *Pediculus humanus corporis* (body lice) (as *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis* (*Phthirus pubis*) and *Psocoptera* (booklice) [*Psocoptera*], as for example *Trogium pulsatorium* [Linnaeus] (larger pale booklouse) (*Trogium pulsatorium*), *Liposcelis bostrychophilus* Badonnel (*Liposcelis bostrychophilus*) and *Orthoptera* [Orthoptera] *Gryllotalpa* sp. (mole cricket) (*Gryllotalpa africana*), *Locusta migratoria* [Linnaeus] (Asiatic locust) (*Locusta migratoria*), *Oxya yezoensis* Shiraki (rice grasshopper) (*Oxya yezoensis*), the *Blattella germanica* [Linnaeus] (German cockroach) (*Blattella germanica*) and *Periplaneta fuliginosa* [Serville] (smokybrown cockroach) (*Periplaneta fuliginosa*).

attella germanica)、クロゴキブリ(*Periplaneta fuliginosa*)。

【0055】また、本発明の殺虫組成物が適用できる、ヒトを苦しめる最も重要な寄生虫及びそれによる病気を次に要約するが、これらに限定されるものではない。

【0056】

病名	生物	生
<i>Bilharziosis</i> 又は <i>schistosoma mansoni</i>		<i>Schistosoma mansoni</i>
<i>Schistosomiasis</i> <i>S. Japonicum</i>		<i>Schistosomiasis S.Japonicum</i>
	<i>S. Haematobium</i>	<i>S.Haematobium</i>
	(住血吸虫、吸虫)	(Residence blood sucking/absorbing insect and sucking/absorbing insect)
<i>Ancylostomiasis Necator americanus,</i>		<i>Ancylostomiasis Necator americanus,</i>
<i>Ancylostoma duodenale</i>	<i>Ancylostoma duodenale</i>	<i>An cyclostoma duo de-</i>
	(鉤虫、線虫)	<i>Nale</i>
<i>Ascariasis lumbricoides</i>	<i>Ascaris</i>	<i>Ascariasis Ascaris lumbricoides</i>
線虫)	<i>es</i>	(Ascaridae and nematode)
<i>Filariasis</i> 又は <i>Wuchereria bancrofti</i>	<i>Wuchereria bancrofti</i>	<i>Filariasis or Wuchereria bancrof-</i>
<i>elephantiasis</i>	<i>Brugia malayi</i>	<i>Elephantiasis ti</i>
<i>alayi</i>		<i>Brugia malayi</i>
	(線虫)	(nematode)
<i>Onchoceriasis</i> 又は <i>Onchocerca volvulus</i>	<i>Onchocerca volvulus</i>	<i>Onchoceriasis or Onchocerca volvul-</i>
<i>river blindness</i>	<i>us</i>	<i>River blindness us (nematode)</i>
	(線虫)	

[0055] In addition, it can apply insecticidal composition of this invention, human is tormented, most important parasite and disease due to that are summarized next, but it is not something which is limited in these.

[0056]

Illness name	organism
<i>Bilharziosis or Schistosoma mansoni</i>	
<i>Schistosomiasis S.Japonicum</i>	
	<i>S.Haematobium</i>
(Residence blood sucking/absorbing insect and sucking/absorbing insect)	
<i>Ancylostomiasis Necator americanus,</i>	
<i>An cyclostoma duo de-</i>	
<i>Nale</i>	
(Hook insect, nematode)	
<i>Ascariasis Ascaris lumbricoides</i>	
(Ascaridae and nematode)	
<i>Filariasis or Wuchereria bancrof-</i>	
<i>Elephantiasis ti</i>	
<i>Brugia malayi</i>	
(nematode)	
<i>Onchoceriasis or Onchocerca volvulus</i>	
<i>River blindness us (nematode)</i>	

Loiasis
)

Loa loa
(眼糸状虫、線虫)

【0057】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0058】製造例 1

N-5-メチルベンゾジオキサン-6-カルボ-N-(N'-イソプロピル-N'-イソプロポキシカルボニルアミノスルフェニル)-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン(化合物No.1-5)の製造:60%水素化ナトリウム45mgのTHF懸濁液(5ml)にN-5-メチルベンゾジオキサン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン300mgのTHF溶液(5ml)を氷冷下、滴下した。1時間攪拌した後、N-イソプロピル-N-イソプロポキシカルボニルアミノスルフェニルクロリド176mgを滴下し、2時間攪拌した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、黄色オイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し白色固体95mgを得た。(m.p.:152-155°C)

1H-NMR (CDCl₃) δ (ppm)

0.30~1.17(6H), 1.20~1.52(6H), 1.55~1.80(11H), 2.09(3H, s), 2.27(6H, s), 4.25(4H, s), 5.08(1H, brs), 6.53(1H, brs), 7.03(3H, s), 7.03(3H, s)。

【0059】製造例 2

N-5-メチルクロマン-6-カルボ-N-(N'-イソプロピル-N'-イソプロポキシカルボニルアミノスルフェニル)-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン(化合物No.2-2)の製造:N-5-メチルクロマン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン1.0gを無水THF20mlに溶解し、60%水素化ナトリウム0.15gを加えた後、気泡が発しなくなるまで加熱した。その後、氷浴中でN-イソプロピル-N-イソプロポキシカルボニルアミノスルフェニルクロリド1.1gを滴下し、室温で2時間攪拌した。次に反応液を氷水中にあけ、酢酸エチルで抽出した。得られた

Loiasis
Loa loa
(Eye Filarioidea, nematode)

[0057]

【Working Example(s)】 Listing execution example below, you explain this invention, but this invention is not something which is limited in only these.

[0058] Production Example 1

THF solution (5 ml) of N-5-methyl-benzo dioxane - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine 300 mg under ice cooling, wasdripped in THF suspension (5 ml) of production:60 % sodiumhydride 45 mg of N-5-methyl-benzo dioxane - 6 - carbo - N' - (N" - isopropyl - N" - isopropoxy carbonyl amino sulfenyl) - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine (compound No.1 - 5). 1 hour after agitating, it dripped N-isopropyl - N-isopropoxy carbonyl amino sulfenyl chloride 176 mg, 2 hoursagitated. In reaction mixture it extracted with ethyl acetate including water, afterdrying vacuum distillation did solvent with magnesium sulfate, acquired yellow oil. This oil was refined with silica gel column chromatography and white solid 95 mg was acquired. (mp.:152 - 155 °C)

1H-nmr (CDCl₃) (ppm)

0.30 to 1.17(6H), 1.20 to 1.52(6H), 1.55 to 1.80(11H), 2.09(3H, s), 2.27(6H, s), 4.25(4H, s), 5.08(1H, brs), 6.53(1H, brs), 7.03(3H, s), 7.03(3H, s)。

[0059] Production Example 2

Until it melts production:N-5-methyl chroman - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine 1.0g of N-5-methyl chroman - 6 - carbo - N' - (N" - isopropyl - N" - isopropoxy carbonyl amino sulfenyl) - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine (compound No.2 - 2) in anhydrous THF 20 ml, after adding 60 % sodiumhydride 0.1 5g, the gas bubble it becomes not to give out, it heated. after that, it dripped N-isopropyl - N-isopropoxy carbonyl amino sulfenyl chloride 1.1g in ice bath, the2 hours agitated with roomtemperature. You opened reaction mixture next in ice water, extracted with ethyl acetate. you washed organic layer which is acquired with 5 % hydrochloric acid, andthe water,

有機層を5%塩酸、水、飽和食塩水にて洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、黄色オイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、次いでヘキサン-酢酸エチル系で再結晶することにより、目的のN-5-メチルクロマン-6-カルボ-N-(N'-イソプロピル-N'-イソプロポキシカルボニルアミノスルフェニル)-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンの白色結晶206mgを得た。(m.p.: 132-134°C)

1H-NMR (CDCl₃) δ (ppm)

0.45~1.00 (6H), 1.00~1.50 (8H), 1.70 (9H, s), 1.90~2.20 (5H), 2.27 (6H, s), 2.50~2.76 (2H), 4.12 (2H, t), 5.05 (1H, brs), 6.50 (1H, brs), 7.05 (3H, s)。

【0060】製造例3

N-5-メチルベンゾジオキサン-6-カルボ-N-(N',N"-ジ-n-ブチルアミノスルフェニル)-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン(化合物No.1-1)およびジ(N-5-メチルベンゾジオキサン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジノ)ジスルフィド(化合物No.5-1)の製造: N-5-メチルベンゾジオキサン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン0.5gを無水THF 10mlに溶解し、60%水素化ナトリウム76mgを加え、40°Cまで温度を上げた。その後氷浴中で、ジn-ブチルアミンとS₂Cl₂により調整したジn-ブチルアミノスルフェニルクロリド0.2gを滴下し、3時間攪拌した。反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機相を水、次いで食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、黄色オイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、N-5-メチルベンゾジオキサン-6-カルボ-N-ジ-n-ブチルアミノスルフェニル-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン(アモルファス)60mgとジ(N-5-メチルベンゾジオキサン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジノ)ジスルフィド(m.p.: 149-152°C)160mgを得た。

【0061】¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm)

化合物No.1-1.

0.60~1.20 (14H), 1.68 (9H, s), 1.99 (3H, s), 2.29 (6H, s), 2.

saturated saline dried with anhydrous magnesium sulfate, vacuum distillation did solvent, acquired yellow oil. This oil was refined with silica gel column chromatography, white crystal 206 mg of N-5-methyl chroman-6-carbo-N-(N'-isopropyl-N'-isopropoxy carbonyl amino sulfenyl)-N'-t-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine of object was acquired by recrystallization doing nextwith hexane - ethyl acetate system (mp.:132 - 134 °C)

1H-nmr (CDCl₃) (ppm)

0.45 to 1.00(6H), 1.00 to 1.50(8H), 1.70(9H,s), 1.90 to 2.20(5H), 2.27(6H,s), 2.50 to 2.76(2H), 4.12(2H,t), 5.05(1H,brs), 6.50(1H,brs), 7.05(3H,s).

[0060] Production Example 3

Production: N-5-methyl benzo dioxane - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine 0.5g of N-5-methyl benzo dioxane - 6 - carbo - N - (N',N"-di n-butyl amino sulfenyl) - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine (compound No.1 - 1) and di (N-5-methyl benzo dioxane - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazino) disulfide (compound No.5 - 1) was melted in anhydrous THF 10 ml, temperature was increased to 40 °C including 60% sodium hydride 76 mg. after that in ice bath, it dripped di n-butyl amino sulfenyl chloride 0.2g which was adjusted with di n-butyl amine and S₂Cl₂ 3 hours agitated. reaction mixture in addition to water, it extracted with ethyl acetate, the water, it washed organic phase which is acquired next with the saline, dried with anhydrous magnesium sulfate, vacuum distillation did solvent, acquired the yellow oil. This oil was refined with silica gel column chromatography, N-5-methyl benzo dioxane - 6 - carbo - N-di n-butyl amino sulfenyl - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine (amorphous) 60 mg and di (N-5-methyl benzo dioxane - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazino) disulfide (mp.:149 - 152 °C) 160 mg were acquired.

[0061] 1H-nmr (CDCl₃) (ppm)

* compound No.1 - 1.

0.60 to 1.20(14H), 1.68(9H,s), 1.99(3H,s), 2.29(6H,s), 2.50 to 3.20(4H), 4.21(4H,s), 5.85(1H,m), 6.48(1H,d), 7.02(1H,s), 7.11(2H,

5.0~3.20 (4H), 4.21 (4H, s), 5.85 (1H, m), 6.48 (1H, d), 7.02 (1H, s), 7.11 (2H, s).

s).

・化合物No. 5-1.

1.51 (18H, s), 1.91 (6H, s), 2.22 (12H, s), 4.24 (8H, s), 5.60 (2H, m), 6.44 (2H), 6.90~7.10 (6H)。

* compound No.5-1.

1.51(18H,s),1.91(6H,s),2.22(12H,s),4.24(8H,s),5.60(2H,m),6.44(2H),6.90 to 7.10(6H).

【0062】次に本発明に係る化合物の代表例をその一般式と共に表1~表5に示す。

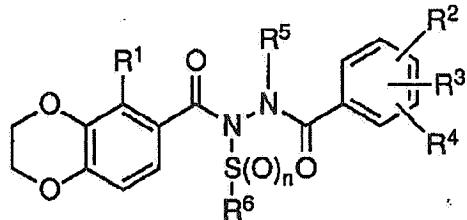
[0062] Representative example of compound which relates to this invention next with General Formula is shown in Table 1 to Table 5.

【0063】

[0063]

【化26】

[Chemical Formula 26]



【0064】

[0064]

【表 1】

[Table 1]

【表 1】

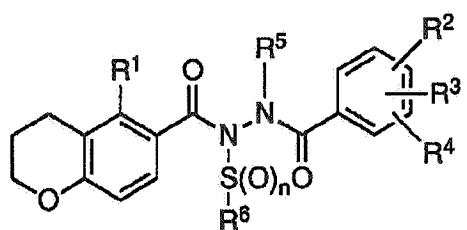
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	n. p.
1-1	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Bu ⁿ) ₂	0	amorphous
1-2	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	amorphous
1-3	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)SO ₂ NMe ₂	0	amorphous
1-4	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)SO ₂ Ph	0	amorphous
1-5	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	152-155°C
1-6	Me	3-Cl	5-Cl	H	t-Bu	-N(Bu ⁿ) ₂	0	amorphous
1-7	Me	3-Me	5-Me	H	-CH-Bu ^t CH ₃	-N(Me)COOBu ⁱ	0	
1-8	Me	3-Me	5-Me	H	-CH-Bu ^t CH ₃	-N(Me)COOBu ⁿ	0	amorphous
1-9	Me	2-Cl	4-Cl	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	amorphous
1-10	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(2,4-Cl ₂ Ph)COOBn	0	amorphous
1-11	Et	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ^t	0	
1-12	Me	2-Cl	5-Me	H	t-Bu	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	
1-13	Me	3-Me	4-F	5-Me	t-Bu	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	
1-14	Me	2-NO ₂	H	H	t-Bu	-N(Pr ⁱ)COOBu ⁿ	0	
1-15	Me	3-Me	5-Me	H	-CH ₂ -Bu ^t	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	
1-16	Me	3-Me	5-Me	H	-CH-Bu ^t CH ₃	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	
1-17	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Pr ⁱ)COOMe	1	
1-18	Me	3-MeO	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	
1-19	Cl	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	
1-20	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)COO-CH-CH ₂ CH ₂	0	

【0065】

[0065]

【化 27】

[Chemical Formula 27]



【0066】

[0066]

【表2】

[Table 2]

【表2】

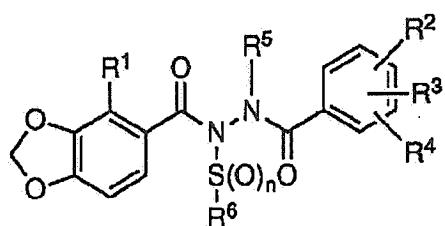
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	m. p.
2-1	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	118-120°C
2-2	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	132-134°C
2-3	Me	2-Cl	5-Me	H	-CH-Bu ^t CH ₃	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	
2-4	Me	3-Cl	5-Cl	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	
2-5	Me	3-Me	5-Me	H	-CH-Bu ^t CH ₃	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	
2-6	Me	3-Cl	5-Cl	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	

【0067】

[0067]

【化28】

[Chemical Formula 28]



【0068】

[0068]

【表3】

[Table 3]

【表3】

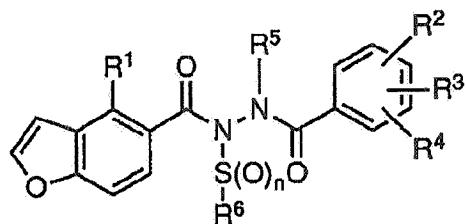
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	m. p.
3-1	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	-N(Me)COOBu ⁿ	0	
3-2	Me	3-Me	5-Me	H	-CH-Bu ^t CH ₃	-N(Me)COOBu ⁿ	0	

【0069】

[0069]

【化29】

[Chemical Formula 29]



【0070】

[0070]

【表4】

[Table 4]

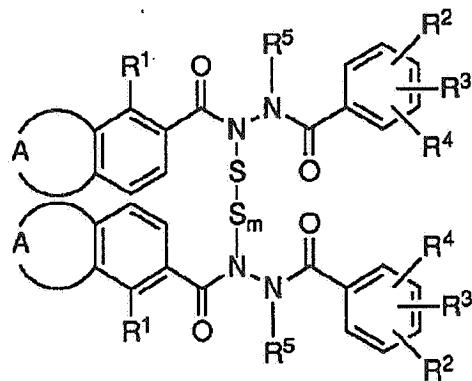
No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	m. p.
4-1	Me	3-Me	5-Me	H	-CH ₂ -Bu ^t ↓ CH ₃	-N(Me)COOBu ⁿ	0	amorphous
4-2	Me	3-Cl	5-Cl	H	t-Bu	-N(Pr ⁱ)COOPr ⁱ	0	

【0071】

[0071]

【化30】

[Chemical Formula 30]



【0072】

[0072]

【表5】

[Table 5]

No.	A	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	n	m. p.
5-1	-OCH ₂ CH ₂ O-	Me	3-Me	5-Me	H	t-Bu	1	149-152 °C
5-2	-OCH ₂ CH ₂ O-	Me	3-Cl	5-Cl	H	t-Bu	1	

【0073】次に殺虫組成物を製剤例を用いて具体的に

[0073] Next insecticidal composition is explained concretely in

説明する。

【0074】製剤例 1. 乳剤

化合物番号 1 – 1 の化合物 5 部にキシレン – DMSO の混合液 80 部を加え溶解し、次いでこれにアルキルフェノール酸エチレン縮合物とアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムの混合物 15 部を混合して乳剤とした。本剤は水で希釈し散布液として使用する。

【0075】製剤例 2. 水和剤

化合物番号 1 – 1 の化合物 20 部にカオリン 3.5 部、クレー 3.0 部、珪藻土 7.5 部を混合し、さらにラウリン酸ソーダとジナフチルメタンスルホン酸ナトリウムの混合物 (1:1) 7.5 部を混合して微粉砕して粉剤を得た。本剤は水で希釈し散布液として使用する。

【0076】製剤例 3. 粉剤

化合物番号 1 – 5 の化合物 1 部にタルクと炭酸カルシウムの混合物 (1:1) 9.7 部を加え混合磨碎して充分均等に分散配合した後、さらに無水珪酸 2 部を添加し、混合粉砕し粉剤とした。本剤はこのまま散布して使用する。

【0077】製剤例 4. 粒剤

化合物番号 1 – 5 の化合物 2 部をベントナイト微粉末 4.8 部、タルク 4.8 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 2 部と混合した後、水を加え均等になるまで混練する。次に射出成型機を通して造粒し、整粒機、乾燥機篩を通してにより粒径 0.6 ~ 1 mm の粒剤とした。本剤は直接水田面および土壤面に散布して使用する。

【0078】製剤例 5. 油剤

化合物番号 1 – 1 の化合物 0.1 部にピペロニルブトキサイド 0.5 部を加え白灯油に溶解し、全体を 100 部とし、油剤を得た。本剤はこのまま使用する。

【0079】製剤例 6. フロアブル剤

化合物番号 1 – 5 の化合物 5 部に、 Newkalgen (竹本油脂(株) 製分散剤) 5 部、 Antifoam 422 (ローヌ – ブラン製消泡剤) 0.2 部および蒸留水 74.6 部を混合し、 1,000 rpm で 4.5 分間粉砕した後、 プロピレングリコール 8 部、 キサンタンガム 2 部および 1% Pro

aking use of Formulation Example.

[0074] Formulation Example 1. emulsion

It melted in compound 5 part of compound number 1 - 1 including mixed solution 80 parts of xylene - DMSO, next mixed blend 1.5 part of alkylphenol ethylene oxide condensate and calcium alkylbenzenesulfonate in this and made the emulsion. It dilutes this agent with water and it uses as spread liquid.

[0075] Formulation Example 2. wettable

Mixing kaolin 3.5 part, clay 3.0 part and diatomaceous earth 7.5 part to compound 20 part of compound number 1 - 1, furthermore mixing mixture (1:1) 7.5 part of sodium laurate and dinaphthyl sodium methanesulfonate and fine pulverization doing it acquired powder. It dilutes this agent with water and it uses as spread liquid.

[0076] Formulation Example 3. powder

Mixed grinding doing in compound 1 part of compound number 1 - 5 including blend (1:1) 9.7 part of the talc and calcium carbonate, satisfactory after equally dispersing combining, furthermore it added anhydrous silicic acid 2 part, mixing and pulverization did and made powder. Spreading this way, you use this agent.

[0077] Formulation Example 4. granule

Until it becomes equal, compound 2 part of compound number 1 - 5 after mixing with the bentonite fine powder 4.8 part, talc 4.8 part and sodium lignin sulfonate 2 part, including water it kneads. Next granulating it did through injection molding machine, it made granule of the particle diameter 0.6 to 1 mm by passing through granulator and dryer sieve. Directly spreading to paddy field aspect and soil aspect, you use this agent.

[0078] Formulation Example 5. oil

It melted in white kerosene in compound 0.1 part of compound number 1 - 1 including piperonyl butoxide 0.5 part, designated entirely as 100 parts, acquired oil. You use this agent this way.

[0079] Formulation Example 6. flowable

Newkalgen (Takemoto Oil & Fat Co. Ltd. (DB 69-057-8794) make dispersant) 5 part, it mixed Antifoam 422 (Rhone-Poulenc make foam inhibitor) 0.2 part and distilled water 74.6 part to the compound 5 part of compound number 1 - 5, it mixed 4.5 min powder fragment after doing, including the

xcel GXL溶液7部を加えて混合した。本剤（5%フロアブル剤）は水で希釈して散布液として使用する。

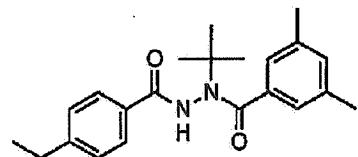
【0080】次に本発明に係る一般式（1）および一般式（2）で表わされる化合物の生物効果を試験例により具体的に説明する。

【0081】なお、以下の試験例における比較剤としては下記のものを用いた。

【0082】A：特開昭62-167747（No. 200）

【0083】

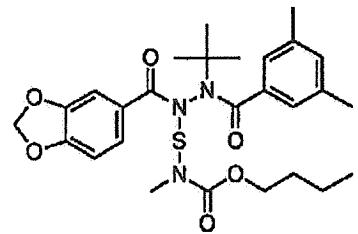
【化31】



【0084】B：特開平2-295963（No. 1.10）

【0085】

【化32】



【0086】試験例. 1 コナガに対する効果（茎葉浸漬法）

本発明化合物の20%水和剤あるいは5%乳剤を製剤例1および2に従って製造し、供試薬剤とした。

【0087】試験方法：キャベツ本葉10枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬剤の有効成分が12.5 ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に入れ、コナガ3令幼虫10頭を放虫した。容器には小穴を

propylene glycol 8 part, xanthan gum 2 part and 1% Proxcel GXL solution 7 part with 1,000 rpm. Diluting with water, you use this agent (5% flowable) as spread liquid.

[0080] Organism effect of compound which is displayed with General Formula (1) and the General Formula (2) which relate to this invention next is explained concretely with the Test Example.

[0081] Furthermore, below-mentioned ones were used as comparative agent in Test Example below.

[0082] A: Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 167747(No.200)

[0083]

[Chemical Formula 31]

[0084] B: Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 295963(No.1.10)

[0085]

[Chemical Formula 32]

[0086] Effect for Test Example.1 *Plutella xylostella* (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth) (foliage immersion method)

Following 20% wettable or 5% emulsion of the compound of this invention to Formulation Example 1 and 2, it produced, made test chemical.

[0087] Test method : It cut medium leaf of cabbage which is grown in cabbage true leaf 10-layer extent and took, in order for active ingredient of each test chemical to become 12.5 ppm, 20 second itsoaked in processing solution which is diluted with water. After air dry, you inserted in plastic container of

5~6ヶ所あけたふたをして、25°Cの定温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は2連の平均値で表6に示した。

【0088】

【表6】

供試化合物	死虫率(%)
1-1	100
1-2	100
1-3	100
1-4	100
1-5	
1-6	
1-7	
1-8	100
1-9	100
1-10	100
2-1	100
2-2	100
3-1	
3-2	
4-1	100
5-1	100
対照化合物A	80
対照化合物B	100

【0089】試験例2. ハスモンヨトウに対する効果

本発明化合物の20%水和剤あるいは5%乳剤を製剤例1および2に従って製造し、供試薬剤とした。

【0090】試験方法：キャベツ本葉10枚程度に生育したキャベツの中位葉を切りとり、各供試薬剤の有効成分が3ppmになるように水で希釀した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に処理葉を2枚入れ、ハスモンヨトウ3令幼虫5頭を容器中に放虫した。容器には小穴を5~6ヶ所あけたふたをして25°Cの定温室内に静置した。処理、放虫してから4日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は2連の平均値で表7に示した。

diameter 9 cm, thereleasing insect did *Plutella xylostella* (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth) third instar larvae 10 heads. Doing cover which small hole 5 to 6 place was opened in container, thestanding it did inside constant temperature chamber of 25 °C. After treatment, releasing insect doing, you investigated thenumber of living and dead insects after 4 day, calculated insect mortality. With mean value of 2 ream it showed result in Table 6.

[0088]

[Table 6]

【0089】It confronts Test Example 2. *Spodoptera litura* (Fabricius) (tobacco cutworm) effect

Following 20 % wettable or 5 % emulsion of the compound of this invention to Formulation Example 1 and 2, itproduced, made test chemical.

【0090】Test method : It cut medium leaf of cabbage which is grown in cabbage true leaf 10-layer extent and took, in order for active ingredient of each test chemical to become 3 ppm , 20 second itsoaked in processing solution which is diluted with water. After air dry, treated leaf 2 was inserted in plastic container of thediameter 9 cm. *Spodoptera litura* (Fabricius) (tobacco cutworm) third instar larvae 5 head releasing insect was done in thecontainer. Doing cover which small hole 5 to 6 place was opened in container, thestanding it did inside

constant temperature chamber of 25 °C. After treatment, releasing insect doing, you investigated the number of living and dead insects after 4 day, calculated insect mortality. With mean value of 2 ream it showed result in Table 7.

【0091】

【表7】

供試化合物	死虫率(%)
1-1	100
1-2	100
1-3	100
1-4	100
1-5	100
1-6	
1-7	
1-8	
1-9	
1-10	100
2-1	
2-2	
3-1	
3-2	
4-1	
5-1	100
対照化合物 A	70
対照化合物 B	

【0092】試験例3. コブノメイガに対する効果

本発明化合物の20%水和剤あるいは5%乳剤を製剤例1及び2に従って製造し、供試薬剤とした。

【0093】試験方法：3葉期のイネ10本を各供試薬剤の有効成分が1ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、イネをウレタンで巻きガラス円筒（内径44mm、高さ140mm）内に固定し、コブノメイガ3齢虫を5頭放虫したのち、ガラス円筒の上部を薬包紙でふたをした。ガラス円筒は25°C、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は2連制で行ない、コブノメイガは感受性系統を供試した。結果を表8に示した。

[0091]

[Table 7]

[0092] It confronts Test Example 3. *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) effect

Following 20% wettable or 5% emulsion of the compound of this invention to Formulation Example 1 and 2, it produced, made test chemical.

[0093] Test method : 20 second it soaked in processing solution which in order for active ingredient of each test chemical to become 1 ppm, dilutes rice 10 of 3-leaf stage with the water. After air dry, it wound rice with urethane and locked inside the glass cylindrical pipe (internal diameter 44 mm and height 140 mm), *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) 3-instar insect 5 head releasing insect after doing, upper part of glass cylindrical pipe it did cover with drug wrapping paper. standing it did glass cylindrical pipe inside constant temperature chamber of 25 °C and the 16 hours light period. After treatment, releasing insect doing, you investigated the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. Furthermore, it tested, sensitivity system

offering/accompanying tried *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) with 2 connected system result was shown in Table 8.

【0094】

【表8】

供試化合物	死虫率 (%)
1-1	60
1-2	100
1-3	
1-4	
1-5	100
1-6	100
1-7	
1-8	100
1-9	100
1-10	
2-1	100
2-2	100
3-1	
3-2	
4-1	100
5-1	100
対照化合物 A	80
対照化合物 B	0

[0094]

[Table 8]

【0095】

【発明の効果】本発明は、以上実施例をあげて説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0096】本発明のヒドラジン誘導体は、公知の殺虫剤たとえば有機リン剤、ピレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫にもすぐれた殺虫効力を示し、水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生場面における有害生物防除場面で有効である。

[0095]

[Effects of the Invention] Because this invention is formed, listing or more execution example, as explained, it possesses kind of effect which is stated below the .

[0096] It is effective with pest control locale where hydrazine derivative of this invention shows the insecticidal effectiveness which is superior even in insect pest which shows resistance the insecticide for example organic phosphorus agent, pyrethroid agent etc of public knowledge vis-a-vis rice paddy, farmland, the orchard, forest or in environment hygiene locale.